

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83101110.1

51 Int. Cl.³: **C 09 B 29/045**
//D06P1/04

22 Anmeldetag: 07.02.83

30 Priorität: 19.02.82 DE 3206092

71 Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

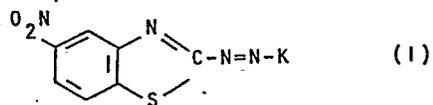
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

72 Erfinder: **Hamprecht, Rainer, Dr.**
Im Kerberich 25
D-5068 Odenthal(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

54 **Azofarbstoffe.**

57 **Farbstoffe der Formel**



worin

K den Rest einer von Nitro- und Alkylsulfonylphenylgruppen freien carbocyclischen oder einer einkernigen heterocyclischen Kupplungskomponente bedeutet, zeichnen sich durch Klarheit und hohe Farbstärke aus. Die damit gefärbten Fasermaterialien wiesen gute Allgemeinechtheiten auf.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

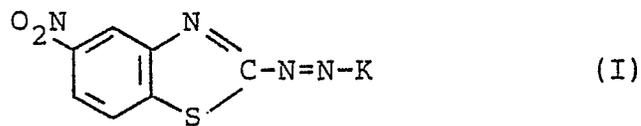
5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen K/m-c

Azofarbstoffe

Gegenstand der Erfindung sind Azofarbstoffe der Formel

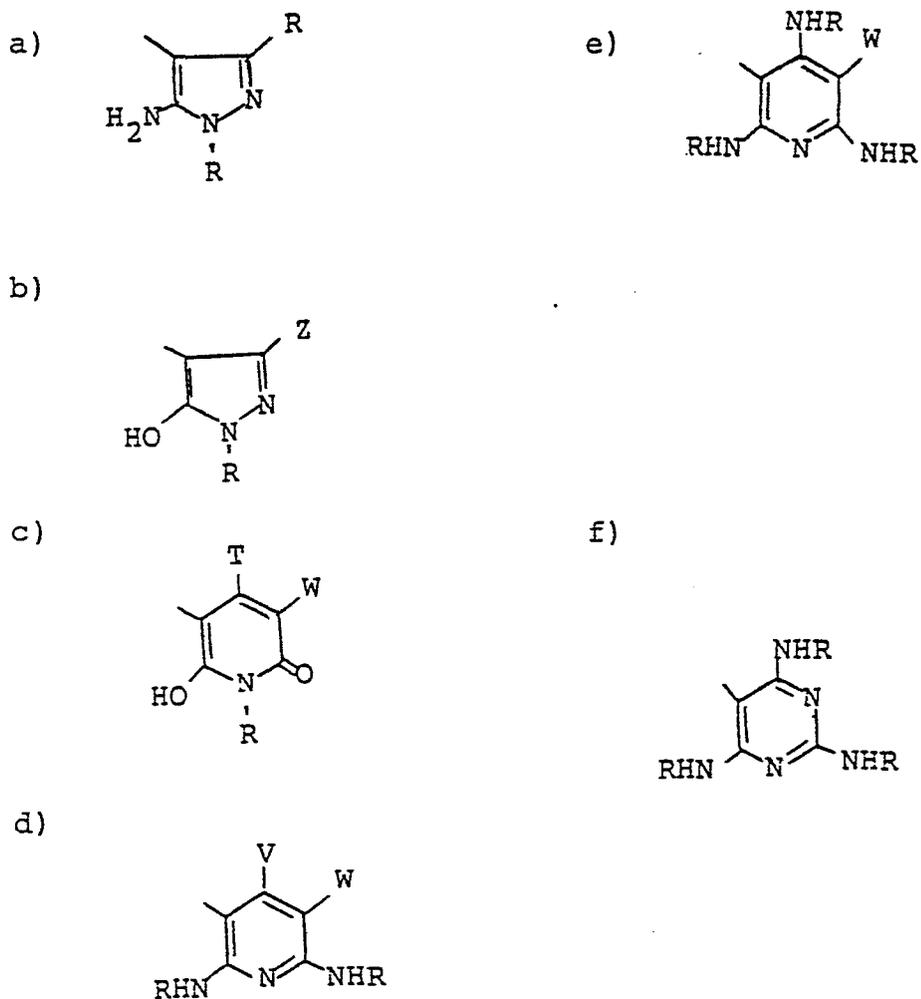


5 worin K den Rest einer von Nitro- und Alkylsulfonylphenylgruppen freien carbocyclischen oder einer einkernigen heterocyclischen Kupplungskomponente bedeutet.

10 Während die isomeren 6-Nitrobenzthiazolylazoverbindungen in großer Zahl durch die einschlägige Literatur vorherbeschrieben sind und auch als Handelsprodukte technische Nutzung gefunden haben, sind Azofarbstoffe mit einer 5-Nitrobenzthiazolyl-Diazokomponente nur ganz vereinzelt, beinahe "zufällig" in sehr wenigen Patentpublikationen erwähnt worden (vgl. FR-PS 1 530 734 und 1 574 372 sowie DE-OS 2 640 624).

15 Es wurde nun gefunden, daß sich die Farbstoffe der Formel I durch einige bemerkenswerte anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen.

Geeignete Farbstoffe der Formel I sind solche mit heterocyclischen Kupplungskomponenten aus der Reihe



5

worin

R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

10 Z für R, COOR oder CONRR,

T für Z und OH

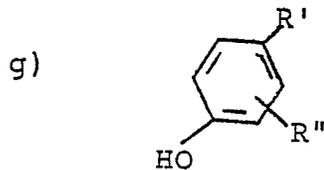
V für Wasserstoff oder Alkyl und
 W für CN, COOR, CONRR, Alkyl, NO₂, Halogen, -SO₂-Alkyl
 oder -CO-Alkyl

stehen,

5 wobei die vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Alkylenreste weitere in Azochemie übliche Substituenten enthalten können.

10 Bevorzugt sind die Komponenten a) bis e). Besonders bevorzugt sind davon wiederum die Komponenten a) - c)

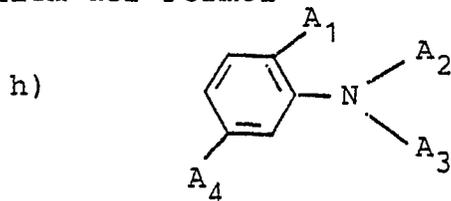
Unter den carbocyclischen Kupplungskomponenten sind solche bevorzugt, die der Formel



worin

15 R' und R'' für R oder Halogen stehen oder gemeinsam den Rest eines ankondensierten Benzolkerns bilden,

und vor allem der Formel



entsprechen, worin

A₁ für R, -OR oder Halogen,
 A₂ und A₃ unabhängig voneinander für R und
 A₄ für R, -OR, Halogen, CF₃, NHCO₂R, NHCOR,
 NHSO₂R oder NHCONHR

5 stehen,

wobei die genannten Reste in üblicher Weise weitersubstituiert sein können - mit Ausnahme von Nitro- und Alkylsulfonylphenylgruppen.

Vorzugsweise handelt es sich bei diesen üblichen Substituenten um nichtionische Reste sowie die Carboxylgruppe.

Beispielhaft seien genannt: Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkyl, OH, CN, -CO₂-Alkyl, CF₃, -OCONH-Alkyl, -OCO-Alkyl, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -O-CO-Aryl oder O-COO-Alkyl.

15 Besonders bevorzugte Kupplungskomponenten sind solche der Formel h) worin

A₁ für H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy,

A₂ für H, C₁-C₆-Alkenyl oder gegebenenfalls durch OH, Halogen, CN, -CO₂-Alkyl, Aryl, -O-Alkyl, -O-Aryl,
 20 -OCO-Alkyl, -OCO-NH-Alkyl oder -OCO₂-Alkyl substituiertes Alkyl,

A₃ für gleiches oder verschiedenes A₂ oder Aryl und

A₄ für H, Alkyl, -O-Alkyl, Halogen, CF₃ oder NHCO-Alkyl stehen, wobei vorstehend im beliebigen Zusammenhang genanntes Alkyl 1-8 C-Atome aufweist, Aryl
 25 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder -O-C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl und Halogen F, Br und vor allem Cl bedeuten.

Ganz besonders bevorzugte Kupplungskomponenten sind schließlich solche der Formel h) worin

A₁ H oder Cl,

5 A₂ H, C₁-C₈-Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Tolylmethyl, Phenethyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl- oder C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₄-alkyl-,

A₃ gleiches oder verschiedenes A₂ und

A₄ H, Methyl, Methoxy oder NHCOC₁-C₄-Alkyl

bedeuten.

10 Sperrige Reste, wie z.B. tert.-Butyl, finden sich in solchen Positionen, wo sie keine sterische Hinderung bewirken. Geeignetes Cycloalkyl ist z.B. Cyclohexyl. Geeignetes Aalkyl ist Benzyl oder Phenylethyl. Geeignetes Alkenyl ist Allyl oder Butenyl. Geeignetes Alkylen ist Ethylen. Geeignetes Alkoxy - sofern nicht anders definiert - ist Methoxy und Ethoxy. Besonders bevorzugtes Alkyl ist C₁-C₄-Alkyl.

15

Die neuen Farbstoffe der Formel I erhält man z.B. dadurch, daß man diazotiertes 2-Amino-5-nitro-benzthiazol mit Kupplungskomponenten der Formel

20

H - K

worin K die obengenannte Bedeutung hat, in an sich bekannter Weise kuppelt.

2-Amino-5-nitro-benzthiazol ist - wie oben bereits erwähnt - bekannt und beispielsweise durch Umsetzung von 5-Nitrobenzthiazol mit Hydroxylamin erhältlich (vgl. Zhur.obshchei.Khim. 30, 1363 (1960) = Chem.Abstr. 55, 515c (1961)).

Die neuen Farbstoffe eignen sich zum Färben verschiedenartigster Fasermaterialien. Farbstoffe der Formel I mit sauren Gruppen können zum Färben von Polyamiden eingesetzt werden, während kationische Typen naturgemäß für sauer-modifizierte Fasern und Polyacrylnitril in Frage kommen.

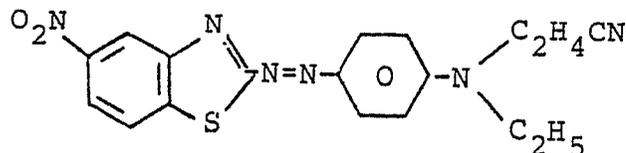
Die bevorzugten Dispersionsfarbstoff-Typen zeichnen sich durch Klarheit und hohe Färbestärke aus. Sie färben Celluloseester und Polyester in gelben bis violetten Farbtönen, wobei gute Allgemeinechtheiten erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe unterscheiden sich deutlich von den bislang im technischen Maßstab ausschließlich benutzten 6-Nitro-Isomeren, auch wenn diese herstellungsbedingt, da.h. unbeabsichtigt, geringe Mengen an dem entsprechenden 5-Nitro-Farbstoff enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Farbstoffpräparate, deren Rein-Farbstoffanteil weniger als 5, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% 6-Nitro-Isomeres enthält.

Beispiel 1

Darstellung des Farbstoffs der Formel

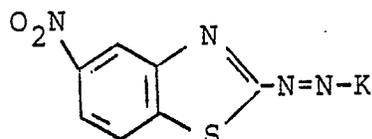


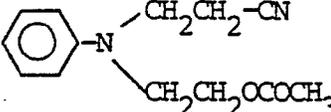
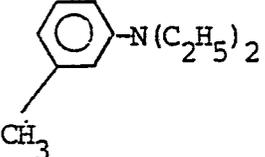
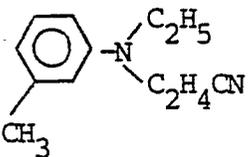
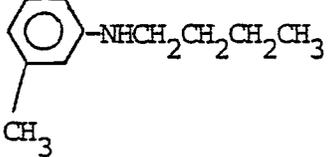
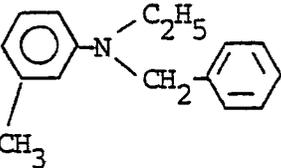
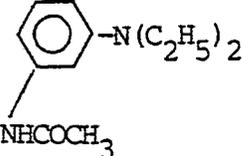
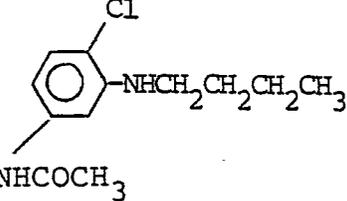
5,65 g 2-Amino-5-nitro-benzothiazol werden in 40 ml
 5 o-Phosphorsäure und 20 ml Eisessig bei 0°C suspendiert.
 Man tropfte 5 ml 40-proz. Nitrosylschwefelsäure in 30 Mi-
 nuten bei 0°C zu und rührte noch weitere 4 Stunden bei
 0°C. Man fügte die Diazotierung bei 0°C unter Eiszusatz
 zu einer Lösung von 5.57 g N-Ethyl-N-cyanethylanilin in
 10 100 ml Eisessig und 5 ml 10-proz. wäßriger Amidosulfon-
 säurelösung. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur
 wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60°C ge-
 trocknet.

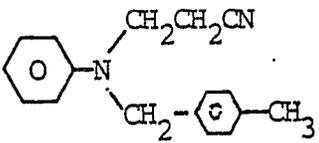
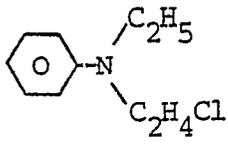
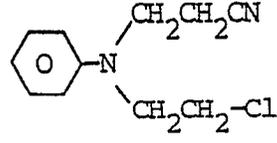
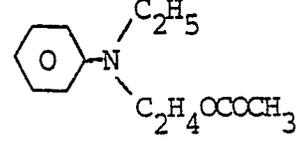
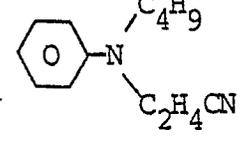
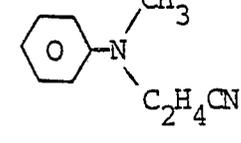
Der Farbstoff färbt Polyester in klarem Scharlach, Colour
 15 Index Hue Indication, Chart Nr. 8 mit sehr guter Licht-
 und Sublimierechtheit $\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$.

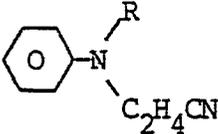
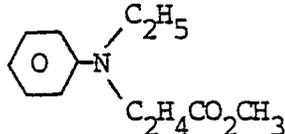
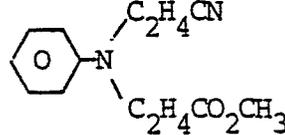
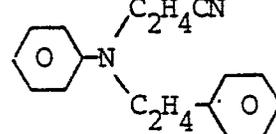
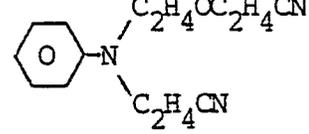
Bei analoger oder ähnlicher Arbeitsweise können die in
 nachfolgender Tabelle aufgeführten Farbstoffe in guter
 Ausbeute erhalten werden:

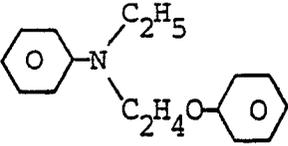
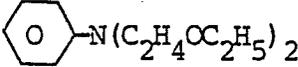
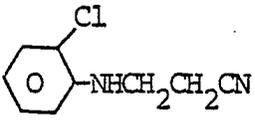
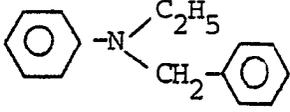
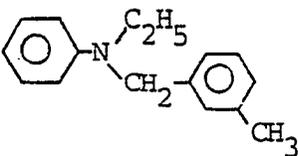
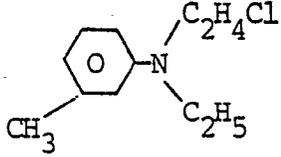
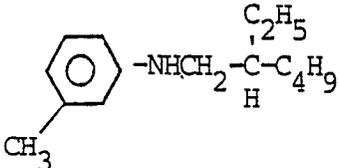
20 Farbstoffe der Formel

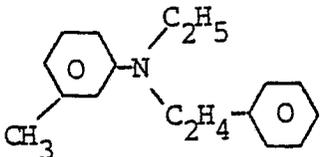
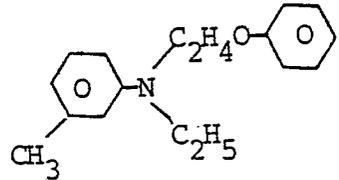
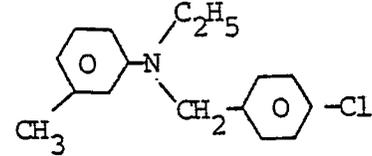
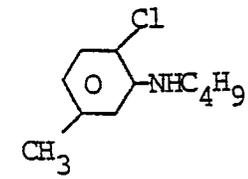
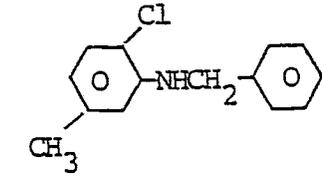
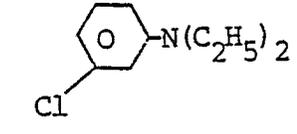
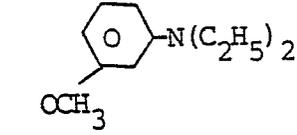


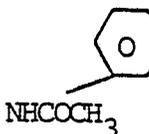
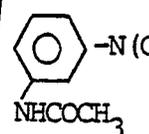
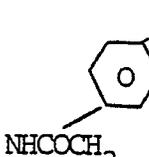
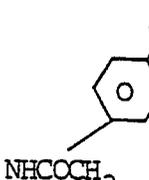
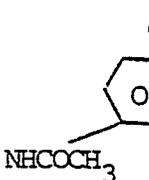
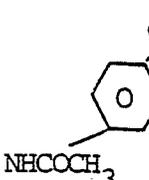
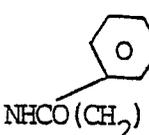
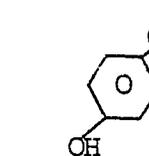
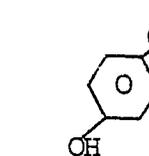
Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	λ_{\max} [nm]	Nuance	
2		7	500	bright yellowish Red	
3		51	535	bluish Pink	
5	4		8	518	bright Red
	5		8	518	bright Red
	6		50	530	bluish Pink
	7		10	540	bright reddish violet
	8		8	520	bright red

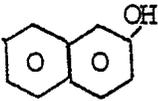
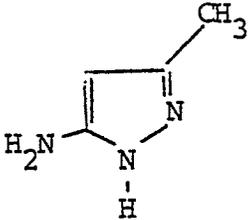
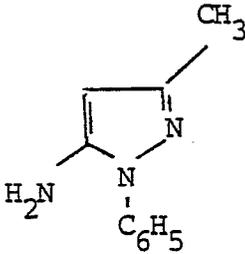
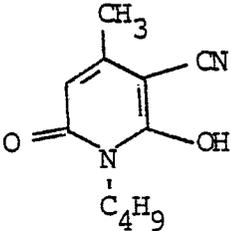
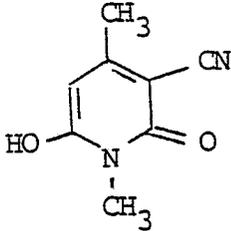
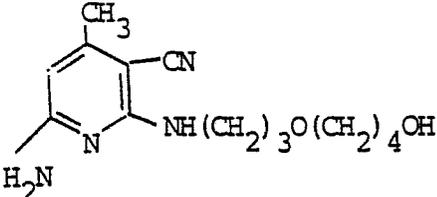
Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
9		7	bright yellowish Red
10		49	Pink
11		7	bright yellowish Red
12		7	bright yellowish Red
13		8	bright Red
14		8	bright Red

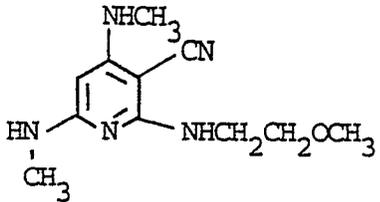
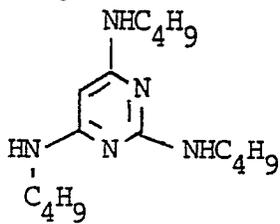
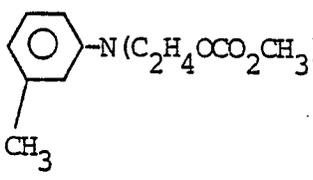
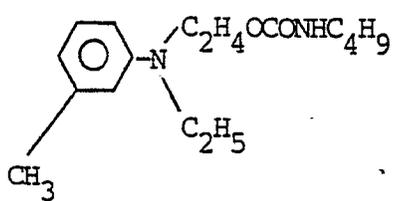
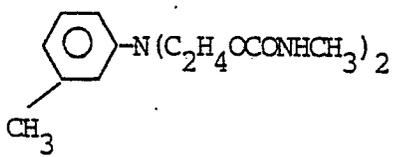
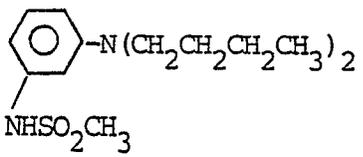
Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
15	 $R = 1/3 \text{ CH}_3, 1/3 \text{ C}_2\text{H}_5, 1/3 \text{ C}_4\text{H}_9$	8	bright Red
16		7	bright yellowish Red
17		7	bright yellowish Red
18		7	bright yellowish Red
19		7	bright yellowish Red
20		8	bright Red

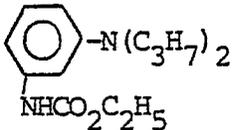
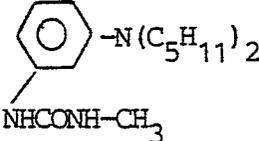
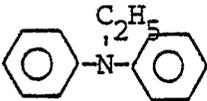
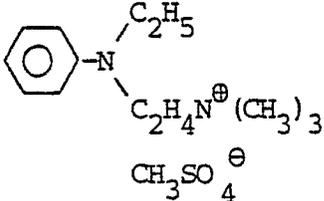
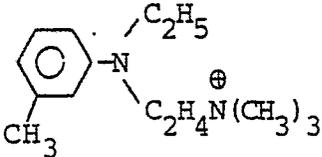
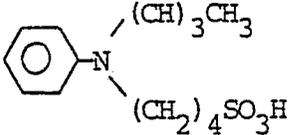
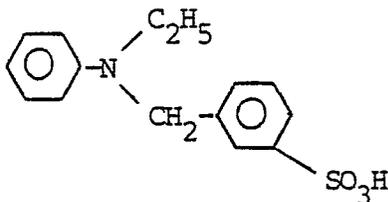
Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
21		8	bright Red
22		8	bright Red
23		7	bright Red
24		7	bright Red
25		7	bright Red
26		50	bluish Pink
27		7	bright yellowish Red

Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
28		50	bluish Pink
29		50	bluish Pink
30		50	bluish Pink
31		7	bright yellowish Red
32		7	bright yellowish Red
33		8	Red
34		8	Red

Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
35	 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10	bright reddish violet
	 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$		
36	 $\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	8	bright Red
37	 $\text{NHCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$	8	Red
38	 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	11	Violet
39	 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	11	Violet
40	 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10	bright reddish Violet
	 $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$		
41	 OH	3	reddish yellow

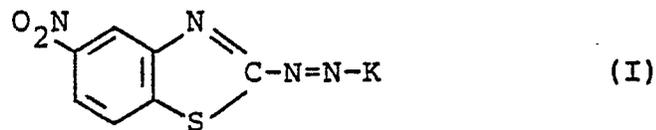
Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
42		6	reddish orange
43		3	reddish Yellow
44		2	Yellow
45		1	greenish Yellow
46		1	greenish Yellow
47		4	reddish Yellow

Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
48		4	reddish yellow
49		4	reddish yellow
50		8	Red
51		8	Red
52		8	Red
53		51	bluish Pink

Beispiel Nr.	K	Colour Index Hue Indication Chart Nr.	Nuance
54		51	bluish Pink
55		10	bluish Red
56		8	Red
57		7	yellowish Red
58		7	yellowish Red
59		7	yellowish Red
60		8	Red

Patentansprüche:

1. Azofarbstoffe der Formel

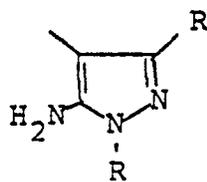


5

worin K den Rest einer von Nitro- und Alkylsulfonylphenylgruppen freien carbocyclischen oder einer ein-kernigen heterocyclischen Kupplungskomponente bedeutet.

2. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß K für einen Rest der Formeln

a)

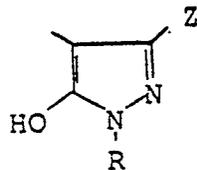


10

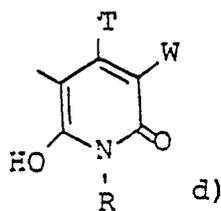
e)



b)

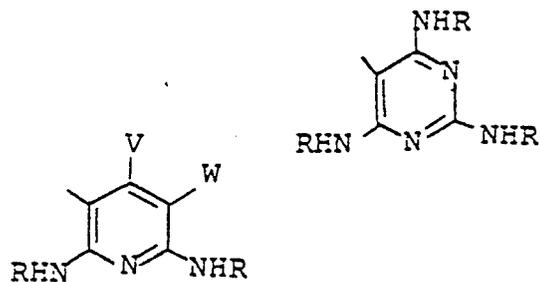


c)



d)

f)



steht,

worin

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

5 Z R, COOR oder CONRR,

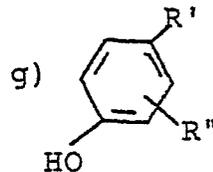
V Wasserstoff oder Alkyl und

W CN, COOR, CONRR, H, Alkyl, NO₂, Halogen, SO₂-Alkyl, -CO-Alkyl,

T Z oder OH

10 bedeuten.

3. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß K für den Rest der Formel



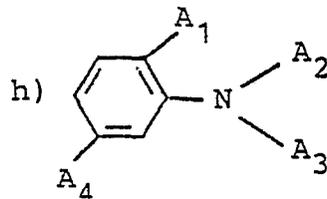
steht,

15 worin

R' und R'' für R oder Halogen stehen oder gemeinsam den Rest eines ankondensierten Benzolkerns bilden und R die in Anspruch 2 genannte Bedeutung hat.

4. Azofarbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß K für den Rest der Formel

20



steht,

wobei

A₁ für R, -OR oder Halogen,

A₂ und A₃ für R und

A₄ für R, -OR, Halogen, CF₃, NHCO₂R, NHCOR,

5 NHSO₂R oder NHCONHR

stehen,

wobei die genannten Reste in üblicher Weise weiter-
substituiert sein können - mit Ausnahme von Nitro-
und Alkylsulfonylphenylgruppen - und R die in An-
spruch 2 genannte Bedeutung hat.

10

5. Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 und 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß K für den Rest der in Anspruch 4
angegebenen Formel steht, worin

A₁ für H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy,

15 A₂ für H, C₁-C₆-Alkenyl oder gegebenenfalls durch
OH, Halogen, CN, -CO₂-Alkyl, Aryl, -O-Alkyl,
-O-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-NH-Alkyl oder -OCO₂
Alkyl substituiertes Alkyl,

A₃ für gleiches oder verschiedenes A₂ oder Aryl und

20 A₄ für H, Alkyl, -O-Alkyl, Halogen, CF₃ oder NHCO-
Alkyl stehen, wobei vorstehend im beliebigen
Zusammenhang genanntes Alkyl 1-8 C-Atome auf-
weist, Aryl gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl,
Halogen oder -O- C₁-C₄-Alkyl substituiertes
25 Phenyl und Halogen F, Br und vor allem Cl be-
deuten.

- 6 . Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß K für den Rest der in Anspruch 4 angegebenen Formel steht, worin

A₁ H oder Cl,

- 5 A₂ H, C₁-C₈-Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Tolylmethyl, Phenethyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl- oder C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy-C₁-C₄-alkyl-,

A₃ gleiches oder verschiedenes A₂ und

- 10 A₄ H, Methyl, Methoxy oder NH-COC₁-C₄-Alkyl bedeuten.

- 7.. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotiertes 2-Amino-5-nitrobenzthiazol auf Verbindungen der Formel

15 H - K

kuppelt.

- 8 . Farbstoffpräparate, deren Rein-Farbstoffanteil weniger als 5, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% an 6-Nitro-Isomeren der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 enthält.
- 20

- 9 . Verfahren zum Färben von organischen Materialien, insbesondere Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe gemäß Anspruch 1 bzw. 9 einsetzt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	FR-A-1 434 148 (I.C.I.) * Seite 4, Beispiel 1, Nr. 19 *	1,7,9	C 09 B 29/045// D 06 P 1/04
D,Y	FR-E- 93 514 (SANDOZ) * Seite 1, Formel I; Seite 2, linke Spalte, Zeile 44; Seite 6, Beispiel 28; Seite 10, Beispiel 133 *	1,4,7,9	
D,Y	FR-A-1 574 372 (SANDOZ) * Seite 12, Beispiel 62 *	1,4,7,9	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, Nr. 24, 17. Juni 1974, Seite 85, Nr. 134888f, Columbus, Ohio, USA K. NISHIDA et al.: "Dyeing properties of monoazo dyes derived from 5-nitro-2-aminobenzothiazole 3-N-oxide on various synthetic polymer fibers" & J. SOC. DYERS COLOUR. 1973, 89(11), 406-408 * Zusammenfassung *	1,4,7,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 09 B 29/00
A	US-A-3 492 078 (STRIGHT) * Spalte 3, Absatz 2 und Zeile 59 *	1,3,7,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-05-1983	Prüfer GREEN C.H.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	JP-A-41 022 192 (UBE NITTO KASEI CO.) * Seiten 1,2 * -----	1,3,7,9
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
		RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27-05-1983	Prüfer GREEN C.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument